

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

3/7/5

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

013731185

WPI Acc No: 2001-215415/ **200122**

**Ion exchange membrane used as diaphragm in dialysis, is formed by heating membranous substance formed from dispersion of fluororesin microparticle, ion exchange property polymer and fluorine containing surfactant**

Patent Assignee: SUMITOMO ELECTRIC IND CO (SUME )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

| Patent No     | Kind | Date     | Applicat No   | Kind | Date     | Week     |
|---------------|------|----------|---------------|------|----------|----------|
| JP 2001029800 | A    | 20010206 | JP 2000145910 | A    | 20000518 | 200122 B |

Priority Applications (No Type Date): JP 99137768 A 19990518

Patent Details:

| Patent No     | Kind | Lan | Pg | Main IPC    | Filing Notes |
|---------------|------|-----|----|-------------|--------------|
| JP 2001029800 | A    | 11  |    | B01J-047/12 |              |

Abstract (Basic): **JP 2001029800 A**

**NOVELTY** - An ion exchange membrane is formed by heat processing a membranous substance formed from aqueous dispersion containing at least (A) fluororesin microparticle, (B) ion exchange property polymer and (C) fluorine containing surfactant, at a temperature above the melting point of fluororesin.

**DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS** are also included for the following: (i) Ion exchange membrane-electrode contact structure which consists of an ion exchange membrane formed on an electrode; (ii) Manufacture of ion exchange membrane which involves applying an aqueous dispersion containing at least (A) fluororesin microparticle, (B) ion exchange property polymer and (C) fluorine containing surfactant on a support and drying to form a membranous substance. Subsequently, the membranous substance is heat processed at a temperature above melting point of fluororesin to obtain an ion exchange membrane; and (iii) Manufacture of ion exchange membrane-electrode contact structure, which involves applying the aqueous dispersion containing at least (A) fluororesin microparticle, (B) ion exchange property polymer and (C) fluorine containing surfactant on an electrode, drying and heat processing at a temperature above melting point of fluororesin.

**USE** - As diaphragm of lithium ion battery, polymeric electrolyte film of fuel cell and diaphragm for electrolysis such as electrodialysis, diffusion dialysis, piezodialysis Donnan dialysis, reverse osmosis and permeation vaporization.

**ADVANTAGE** - The ion exchange membrane excels in ionic conductivity, mechanical strength and durability. The ion exchange membrane can be

mass produced and can be molded into thin films. Variation in the position of ion exchange group after dialysis is not observed.

Reduction in workability of the ion exchange membrane after repeated use under high and low temperature conditions is restrained.

pp; 11 DwgNo 0/0

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-29800

(P2001-29800A)

(43)公開日 平成13年2月6日 (2001.2.6)

|                           |      |              |            |
|---------------------------|------|--------------|------------|
| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号 | F I          | テマコード*(参考) |
| B 01 J 47/12              |      | B 01 J 47/12 | B          |
| B 01 D 71/32              |      | B 01 D 71/32 |            |
| C 08 J 5/22               | CEW  | C 08 J 5/22  | CEW        |
|                           | 101  |              | 101        |
| H 01 B 1/06               |      | H 01 B 1/06  | A          |

審査請求 未請求 請求項の数13 OL (全11頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-145910(P2000-145910)

(71)出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(22)出願日 平成12年5月18日 (2000.5.18)

(72)発明者 奥田 泰弘

大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号

(31)優先権主張番号 特願平11-137768

住友電気工業株式会社大阪製作所内

(32)優先日 平成11年5月18日 (1999.5.18)

(74)代理人 100093528

弁理士 西川 繁明

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(54)【発明の名称】 イオン交換膜、イオン交換膜・電極接合体、及びこれらの製造方法

(57)【要約】

【課題】 薄膜形成が可能で、温潤下での機械的強度に優れ、リチウムイオン電池の隔膜や燃料電池の高分子電解質膜などとして必要なイオン伝導度を有し、温潤下での高温／低温の繰り返し環境サイクル負荷後の性能低下が少なく、かつ、イオン交換基の場所によるバラツキが小さく、大面積の量産にも適したイオン交換膜、該イオン交換膜と電極との接合体、並びにこれらの製造方法を提供すること。

【解決手段】 少なくともフッ素樹脂微粒子、イオン交換性ポリマー、及び含フッ素界面活性物質を含有する水性分散液から形成した膜状物を、該フッ素樹脂の融点以上の温度で加熱処理してなるイオン交換膜、該イオン交換膜が電極上に形成されているイオン交換膜・電極接合体、並びにこれらの製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくともフッ素樹脂微粒子(A)、イオン交換性ポリマー(B)、及び含フッ素界面活性物質(C)を含有する水性分散液から形成した膜状物を、該フッ素樹脂の融点以上の温度で加熱処理してなるイオン交換膜。

【請求項2】水性分散液が、少なくともフッ素樹脂微粒子(A)の水性懸濁液、イオン交換性ポリマー(B)の溶液、及び含フッ素界面活性物質(C)の溶液を混合して調製したものである請求項1記載のイオン交換膜。

【請求項3】水性分散液が、該フッ素樹脂の架橋剤(D)をさらに含有するものである請求項1または2記載のイオン交換膜。

【請求項4】イオン交換性ポリマー(B)が、フッ素原子と陽イオン交換基とを含有する陽イオン交換性フッ素ポリマーである請求項1乃至3のいずれか1項に記載のイオン交換膜。

【請求項5】請求項1乃至4のいずれか1項に記載のイオン交換膜が電極上に形成されているイオン交換膜・電極接合体。

【請求項6】少なくともフッ素樹脂微粒子(A)、イオン交換性ポリマー(B)、及び含フッ素界面活性物質(C)を含有する水性分散液を支持体上に塗布または流延し、乾燥して、膜状物を形成し、次いで、該膜状物を該フッ素樹脂の融点以上の温度で加熱処理するイオン交換膜の製造方法。

【請求項7】水性分散液が、少なくともフッ素樹脂微粒子(A)の水性懸濁液、イオン交換性ポリマー(B)の溶液、及び含フッ素界面活性物質(C)の溶液を混合して調製したものである請求項6記載のイオン交換膜の製造方法。

【請求項8】水性分散液が、該フッ素樹脂の架橋剤(D)をさらに含有するものである請求項6または7記載のイオン交換膜の製造方法。

【請求項9】イオン交換性ポリマー(B)が、フッ素原子と陽イオン交換基とを含有する陽イオン交換性フッ素ポリマーである請求項6乃至8のいずれか1項に記載のイオン交換膜の製造方法。

【請求項10】少なくともフッ素樹脂微粒子(A)、イオン交換性ポリマー(B)、及び含フッ素界面活性物質(C)を含有する水性分散液を電極上に塗布または流延し、乾燥して、膜状物を形成し、次いで、該膜状物を該フッ素樹脂の融点以上の温度で加熱処理するイオン交換膜・電極接合体の製造方法。

【請求項11】水性分散液が、少なくともフッ素樹脂微粒子(A)の水性懸濁液、イオン交換性ポリマー(B)の溶液、及び含フッ素界面活性物質(C)の溶液を混合して調製したものである請求項10記載のイオン交換膜・電極接合体の製造方法。

【請求項12】水性分散液が、該フッ素樹脂の架橋剤

(D)をさらに含有するものである請求項10または1記載のイオン交換膜・電極接合体の製造方法。

【請求項13】イオン交換性ポリマー(B)が、フッ素原子と陽イオン交換基とを含有する陽イオン交換性フッ素ポリマーである請求項10乃至12のいずれか1項に記載のイオン交換膜・電極接合体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、イオン交換膜に関し、さらに詳しくは、薄膜形成が可能で、機械的強度に優れ、リチウムイオン電池の隔膜や燃料電池の高分子電解質膜として必要なイオン伝導度を有し、温潤下での機械的強度と耐久性に優れ、イオン交換基の場所によるバラツキが小さく、大面積の量産にも適したイオン交換膜に関する。本発明のイオン交換膜は、フッ素樹脂とパーフルオロカーボン系陽イオン交換性ポリマーとの均質な混合物からなる薄膜状の陽イオン交換膜として好適である。また、本発明は、これらの特性に優れたイオン交換膜の製造方法に関する。さらに、本発明は、これらの特性に優れたイオン交換膜が電極上に形成されているイオン交換膜・電極接合体、及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、イオン交換膜は、電気分解、電気透析、拡散透析、圧透析、ドナン透析、逆浸透、浸透気化などの隔膜；リチウムイオン電池や燃料電池などの隔膜；高分子固体電解質膜などの広範な用途に使用されている。汎用のイオン交換膜は、材質上で分類すると、炭化水素系イオン交換膜とパーフルオロカーボン系イオン交換膜に分けられる。

【0003】炭化水素系イオン交換膜の殆どは、スチレンジビニルベンゼン共重合体に陽イオン交換基または陰イオン交換基を導入したものである。イオン交換基としては、スルホン酸基やカルボン酸基などの陽イオン交換基、あるいは四級アンモニウム塩基などの陰イオン交換基が使用されている。また、スチレン-ビニルビリジン-ジビニルベンゼン共重合体膜をスルホン化と四級化することにより、陽イオン交換基と陰イオン交換基とを有する両性イオン交換膜を作ることができる。炭化水素系イオン交換膜は、電気化学的性質に優れているものの、耐薬品性及び耐酸化性が十分ではなく、特に、高温や強い酸化雰囲気中などの過酷な条件下で使用すると、耐久性が著しく低下する。したがって、炭化水素系イオン交換膜を電解用隔膜や電池用隔膜として使用すると、化学変化を受けて、イオン交換性能が低下する。

【0004】燃料電池の高分子固体電解質膜として開発されたパーフルオロカーボン系イオン交換膜は、高温における耐酸化性と耐アルカリ性に優れているため、食塩電解用隔膜をはじめとして、広範な技術分野で使用されるに至っている。イオン交換基として、スルホン酸基やカルボン酸基を用いたパーフルオロカーボン系陽イオン

交換膜は、ナフィオン (Nafion; デュポン)、フレミオン (旭硝子)、アシフレックス (旭化成)、ネオセプタ (徳山曹達)などの商品名 (登録商標名) で市販されている。

【0005】パーカーフルオロカーボン系イオン交換性ポリマーは、パーカーフルオロアルキレン基を主鎖骨格とし、一部にパーカーフルオロビニルエーテル側鎖の末端にイオン交換基を有する構造を持つポリマーである。パーカーフルオロカーボン系イオン交換膜は、例えば、容易にイオン交換基に変換できる  $-SO_2-F$  またはカルボン酸エステルを有するパーカーフルオロカーボン系ポリマーを膜状に押出成形した後、加水分解等によりイオン交換基を導入することにより製造することができる。パーカーフルオロカーボンスルホン酸膜のスルホン酸基を化学反応によって陰イオン交換基に変換すれば、パーカーフルオロカーボン系陰イオン交換膜を得ることができる。デュポン社製のナフィオンは、テトラフルオロエチレンとパーカーフルオロスルホニルエトキシビニルエーテルとの共重合体を加水分解したパーカーフルオロアルキル系陽イオン交換性ポリマーである。

【0006】パーカーフルオロカーボン系イオン交換膜は、化学的に安定であるものの、それ単独では、特に湿潤下での機械的強度が弱く、十分に薄膜化をすることができないという問題があった。市販のパーカーフルオロカーボン系陽イオン交換膜は、膜厚が  $50 \sim 270 \mu m$  程度であり、それより薄い膜厚にすると、湿潤下での機械的強度が著しく低下する。特公昭62-3164号公報には、改良された陽イオン交換基含有フルオロポリマーの製造法が提案されているが、その実施例に示されているイオン交換膜の厚みは  $130 \mu m$  である。従来、パーカーフルオロカーボン系イオン交換膜の薄膜化は、実用上、 $50 \mu m$  までが限界であった。

【0007】パーカーフルオロカーボン系イオン交換膜は、燃料電池の高分子固体電解質膜、電解用隔膜、電気透析用隔膜などに用いられることが多い。これらの隔膜には、化学的に安定であること、イオンに対する選択透過性 (例えば、 $Na^+$  を透過させ  $OH^-$  の透過を阻止すること) が高いこと、高いイオン伝導性 (例えば、 $H^+$  や  $Na^+$  の伝導性) を有すること、機械的強度が強靭であることが要求される。

【0008】また、これらの隔膜は、種々の液体と接触した湿潤状態で用いられるため、特に湿潤下での機械的強度が強靭であることが重要である。さらに、これらの隔膜には、湿潤下における高温／低温の環境サイクル負荷後に機械的強度やイオン伝導度が低下せず、かつ、収縮などの寸法変化が生じないことが求められる。

【0009】以上の諸特性に加えて、これらの隔膜は、イオンを速やかに透過させる上で、隔膜自体の膜抵抗が低いことが必要であり、そのために、膜厚を可能な限り薄くできることが望まれている。高分子固体電解質膜な

どは、湿潤状態で使用しなければ、イオン伝導度の低下や分極の発生などの不都合を生じるため、反応ガスに加湿するなどして、間接的に湿潤状態を維持している。この場合、電解質膜の膜厚が薄いほど、反応ガスによる加湿効率が高くなり、限界電流密度が向上する。しかし、従来のパーカーフルオロカーボン系イオン交換膜は、特に湿潤下での機械的強度が低く、薄膜化には限界があり、しかも環境サイクル負荷後にイオン伝導度等の性能が低下するなどの問題があった。

【0010】従来、前記問題を解決するために、例えば、(1) スルホン酸基やカルボン酸基等の陽イオン交換基を有するパーカーフルオロアルキル系陽イオン交換性ポリマーにポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 短纖維を混合する方法 (特開昭54-157777号公報)、(2) パーカーフルオロアルキル系陽イオン交換性ポリマーと PTFE 繊維の織物とを複合化する方法 (特公平2-16336号公報)、(3) パーカーフルオロアルキル系陽イオン交換性ポリマーと PTFE 不織布とを複合化する方法 (特開昭62-280231号公報)、(4) PTFE 多孔質膜などの多孔質高分子薄膜の多孔質空隙部にパーカーフルオロアルキル系陽イオン交換性ポリマーを充填して複合膜とする方法 (米国特許第5,094,895号、J. A. Kolde et al., *Electrochemical Society Proceedings* Vol. 95, No. 23, 193 (1995)) などが提案されている。これらの方法は、PTFEの短纖維や織物、不織布または多孔質膜によって、パーカーフルオロアルキル系陽イオン交換性ポリマーの機械的強度を補強するものである。

【0011】これらの方法によりパーカーフルオロアルキル系陽イオン交換性ポリマーを PTFE の短纖維、織物、不織布または多孔質膜と複合化した膜は、パーカーフルオロアルキル系陽イオン交換性ポリマー単独の膜に比べて、イオン伝導率が低下する。イオン伝導率の低下を抑制するために、複合化する PTFE の短纖維、織物、不織布または多孔質膜の使用量を低くすると、十分な補強効果を得ることが難しくなる。また、これらの複合化膜は、湿潤下での高温／低温の繰り返し環境サイクル負荷後にイオン伝導性や機械特性が低下する。その理由は、これらの複合化膜に本質的な特性として、補強材である PTFE の短纖維、織物、不織布または多孔質膜が存在する部位と、イオン交換性ポリマーが存在する部位とで、機械的特性やイオン伝導度が不均質であることに起因するものと考えられる。

【0012】膜抵抗が小さく、かつ、均一で物理的強度のある陽イオン交換膜を提供することを目的として、フィルム状高分子基体にフルオロビニルスルホン酸系単量体をグラフト重合させた陽イオン交換膜 (特開昭7-85826号公報)、不活性重合体フィルムに電離性放射線を照射した後、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ -トリフルオロスチレンまたはその溶液に浸漬または接触させてグラフト重合さ

せ、次いで、得られたグラフト重合膜をスルホン化した陽イオン交換膜（特開昭60-55033号公報）などが提案されている。フィルムとしては、ポリエチレンフィルムやフッ素樹脂フィルムなどが用いられている。

【0013】しかしながら、上記のようなグラフト重合法では、官能基含有単量体をフィルムの厚み方向へ均一にグラフト重合させることが難しく、得られた陽イオン交換膜は、厚み方向のイオン交換基濃度の分布にバラツキが生じやすい。また、グラフト重合による重合度にバラツキが生じやすいため、陽イオン交換膜の部位間でのイオン交換基濃度を均一に制御することが困難である。

【0014】前述の特公昭62-3164号公報には、フッ素化オレフィン共重合体からなるイオン交換樹脂を製膜するに際し、必要に応じて、オレフィン重合体や含フッ素重合体をブレンドして成形することもできると記載されている。しかし、単なるブレンド法では、イオン交換樹脂と含フッ素重合体とが互いに分離して均一に混ざり合わないため、イオン伝導性が低く、かつ場所によるバラツキが大きく、また、機械的強度、特に湿潤下での強度が低く、良好なイオン交換膜を得ることができない。

#### 【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、薄膜形成が可能で、特に湿潤下での機械的強度に優れ、リチウムイオン電池の隔膜や燃料電池の高分子電解質膜などとして必要なイオン伝導度を有し、湿潤下での高温／低温の繰り返し環境サイクル負荷後の性能低下が少なく、かつ、イオン交換基の場所によるバラツキが小さく、大面積の量産にも適したイオン交換膜、並びにその製造方法を提供することにある。本発明の他の目的は、これらの優れた特性を有するイオン交換膜が電極上に形成されているイオン交換膜・電極接合体、及びその製造方法を提供することにある。

【0016】本発明者は、前記目的を達成するために鋭意研究した結果、少なくともフッ素樹脂微粒子、イオン交換性ポリマー、及び含フッ素界面活性物質を含有する水性分散液を支持体上に塗布または流延し、乾燥して、膜状物を形成し、次いで、該膜状物を該フッ素樹脂の融点以上の温度で加熱処理することにより、前記の如き諸特性に優れたイオン交換膜の得られることを見出した。支持体の代わりに、電極を使用すると、イオン交換膜・電極接合体を得ることができる。

【0017】本発明の方法によれば、膜厚20μm程度の薄膜であっても、引張破断強度に優れ、特に湿潤下での引張破断強度に優れるイオン交換膜を得ることができ。本発明のイオン交換膜は、フッ素樹脂を混合しているにもかかわらず、イオン伝導度がイオン交換性ポリマー（代表的には、バーフルオロアルキル系陽イオン交換性ポリマー）膜と同等である。しかも、本発明のイオン交換膜は、湿潤下での高温／低温の繰り返し環境サイク

ル負荷後にも、これらの性能の低下が従来技術によるイオン交換膜と比較して極めて少ない。

【0018】本発明のイオン交換膜は、フッ素樹脂を含有しているために、耐薬品性、耐熱性、耐酸化性などが良好である。特に、イオン交換性ポリマーとして、バーフルオロカーボン系陽イオン交換性ポリマーを使用すると、これらの特性が格別に優れた陽イオン交換膜を得ることができる。前記の水性分散液を用いて塗布法または流延法により製膜する際に、支持体の代わりに電極材料を使用すると、イオン交換膜・電極接合体を得ることができる。この接合体は、例えば、燃料電池の高分子固体電解質膜・電極複合体として好適である。水性分散液にフッ素樹脂の架橋剤を含有させておくと、加熱処理後に、膜中のフッ素樹脂が架橋され、その結果、機械的強度が更に優れたイオン交換膜を得ることができる。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

#### 【0019】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、少なくともフッ素樹脂微粒子（A）、イオン交換性ポリマー（B）、及び含フッ素界面活性物質（C）を含有する水性分散液から形成した膜状物を、該フッ素樹脂の融点以上の温度で加熱処理してなるイオン交換膜が提供される。また、本発明によれば、該イオン交換膜が電極上に形成されているイオン交換膜・電極接合体が提供される。

【0020】本発明によれば、少なくともフッ素樹脂微粒子（A）、イオン交換性ポリマー（B）、及び含フッ素界面活性物質（C）を含有する水性分散液を支持体上に塗布または流延し、乾燥して、膜状物を形成し、次いで、該膜状物を該フッ素樹脂の融点以上の温度で加熱処理するイオン交換膜の製造方法が提供される。

【0021】さらに、本発明によれば、少なくともフッ素樹脂微粒子（A）、イオン交換性ポリマー（B）、及び含フッ素界面活性物質（C）を含有する水性分散液を電極上に塗布または流延し、乾燥して、膜状物を形成し、次いで、該膜状物を該フッ素樹脂の融点以上の温度で加熱処理するイオン交換膜・電極接合体の製造方法が提供される。

#### 【0022】

【発明の実施の形態】1. フッ素樹脂微粒子  
本発明で使用するフッ素樹脂としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、テトラフルオロエチレン-バーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-フッ化ビニリデン共重合体（TFE-HFP-VDF）、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体（ETFE）、これらの2種以上の混合物などを挙げることができる。

【0023】本発明では、これらのフッ素樹脂の微粒子を使用する。フッ素樹脂微粒子の平均粒径は、通常50μm以下、好ましくは40μm以下、より好ましくは30μm以下である。フッ素樹脂微粒子の平均粒径は、多くの場合20μm以下、さらには15μm以下であるときに、温潤下の機械的強度などの点で良好な結果が得られやすい。フッ素樹脂微粒子の平均粒径の下限は、特に制限されないが、通常0.1μm程度である。フッ素樹脂微粒子の形状は、球形でも非対称形状でもよいが、機械的強度に優れたイオン交換膜が得られやすい点で、非対称形状であることが望ましい。フッ素樹脂微粒子の平均粒径は、フッ素樹脂微粒子が重合法によるもの（ディスパージョン）については光散乱法により、また、フッ素樹脂微粒子が粉碎法によるものについては電子顕微鏡により、それぞれ測定した値である。

【0024】フッ素樹脂微粒子の水性懸濁液としては、フッ素樹脂微粒子を水に懸濁した懸濁液、乳化重合で得られたラテックスを濃縮・安定化したディスパージョンなどが挙げられる。フッ素樹脂微粒子の水性懸濁液は、水を分散媒体として使用するが、所望により、アルコー

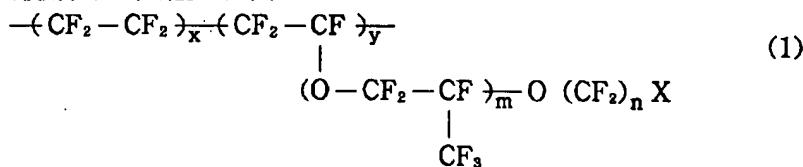
ルなどの水混和性で易揮発性の有機溶媒を併用してもよい。フッ素樹脂微粒子の水性懸濁液を調製する段階で、後述の含フッ素界面活性物質を添加することができる。水性懸濁液中のフッ素樹脂微粒子の濃度は、特に限定されないが、通常5～80重量%、好ましくは10～70重量%、より好ましくは15～60重量%である。

【0025】2. イオン交換性ポリマー

イオン交換性ポリマーとしては、特に限定されないが、好ましくは、フッ素原子とイオン交換基とを含有するイオン交換性フッ素ポリマーであり、より好ましくは、フッ素原子と陽イオン交換基を含有する陽イオン交換性フッ素ポリマーである。このような陽イオン交換性ポリマーとしては、パーカーフルオロカーボン系陽イオン交換性ポリマー、α, α, β-トリフルオロスチレンスルホン酸重合体などを挙げることができる。これらの中でも、下記の式（1）で表されるパーカーフルオロカーボン系陽イオン交換性ポリマーが好ましい。

【0026】

【化1】



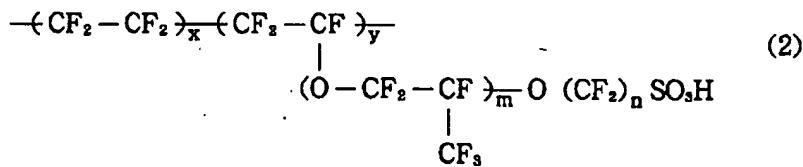
【0027】 $m \geq 0$

$n = 1 \sim 5$

$x, y =$ 共重合モル比（任意）

$X = -\text{SO}_3\text{H}, -\text{COOH}, -\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}, -\text{SO}_2\text{NHR}$ （R=炭化水素基）、 $-\text{P}(\text{O})(\text{O}\text{H})_2$ 、またはこれらの誘導体

【0028】これらのパーカーフルオロカーボン系陽イオン交換性ポリマーは、陽イオン交換基として、スルホン酸



【0030】 $m \geq 0$

$n = 1 \sim 5$

イオン交換当量=800～1200

【0031】フッ素樹脂として、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-フッ化ビニリデン共重合体（TFE-HFP-VDF）、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体（ETFE）などの比較的低融点の樹脂を使用すると、耐酸化性や耐アルカリ性を満たす限りにおいて、イオン交換性ポリマーとして、ポリエチレングリコールやポリスチレンスルホン酸などの炭化

基、カルボン酸基、リン酸基、パーカーフルオロ三級アルコール基、スルホン酸アミド基などを有するものである。 $m$ は、好ましくは0～10である。これらの中でも、下記の式（2）で表されるパーカーフルオロカーボンスルホン酸ポリマーが特に好ましい。

【0029】

【化2】

水素系イオン交換性ポリマーを使用することもできる。

【0032】イオン交換性ポリマー、特にパーカーフルオロカーボン系陽イオン交換性ポリマーが水や有機溶媒などに難溶性の場合には、イオン交換基を該イオン交換基に変換し得る官能基（例えば、カルボン酸エステル基）とするか、あるいはそのような官能基を有する前駆体を使用することができ、本発明で使用するイオン交換性ポリマーには、このような前駆体なども含まれる。このような前駆体等を使用した場合には、製膜後、または膜状物の加熱処理後に、加水分解や中和などの処理を行つ

て、官能基をイオン交換基に変換させる。難溶性のイオン交換性ポリマーを使用する場合には、その溶液中に、該ポリマーの一部が分散状態で存在していてもよい。

【0033】イオン交換性ポリマーの溶液は、溶媒として、例えば、水、アルコール、アセトン、テトラヒドロフラン、これらの混合溶媒などを使用して調製する。溶媒としては、水とアルコールなどの水混和性で易揮発性の有機溶媒とを併用した混合溶媒が特に好ましい。溶液中のイオン交換性ポリマーの濃度は、特に限定されないが、通常5～80重量%、好ましくは10～70重量%、より好ましくは15～60重量%である。

#### 【0034】3. 含フッ素界面活性物質

水性分散液中で、フッ素樹脂微粒子とイオン交換性ポリマーを均一に分散混合させるために、含フッ素界面活性物質を添加する。含フッ素界面活性物質を添加することにより、フッ素樹脂微粒子の水性懸濁液とイオン交換性ポリマーの溶液とを混合する際に、フッ素樹脂微粒子が凝集するのを防ぎ、かつ、フッ素樹脂微粒子とイオン交換性ポリマーとを均一に分散させることができ、それによって、イオン導電性に優れたイオン交換膜を得ることができる。

【0035】市販のフッ素樹脂微粒子の水性懸濁液には、フッ素樹脂微粒子を乳化するために界面活性物質を含有するものもあるが、乳化のために混合された界面活性物質の含有量だけでは、フッ素樹脂微粒子の水性懸濁液とイオン交換性ポリマーの溶液とを混合する際にフッ素樹脂微粒子が凝集するのを防ぐことは困難である。また、その界面活性物質が含フッ素界面活性物質以外のものであると、フッ素樹脂微粒子とイオン交換性ポリマー、殊に陽イオン交換性フッ素ポリマーとを含有する水性分散液の凝集を防ぐことが難しい。そのために、本発明では、水性分散液を調製する際に、含フッ素界面活性物質を添加して、水性分散液中に含フッ素界面活性物質を含有させる。

【0036】含フッ素界面活性物質としては、分子量が100,000以下、好ましくは10,000以下、より好ましくは5,000以下のノニオン系またはアニオン系の含フッ素界面活性物質が好ましい。含フッ素界面活性物質の具体例としては、例えば、バーフルオロアルキルスルホン酸塩（例えば、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩）、バーフルオロアルキルカルボン酸塩、バーフルオロアルキルポリオキシエチレンスルホン酸塩などのアニオン系の含フッ素界面活性物質；バーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、バーフルオロアルキルアルコキシレート、フッ素化アルキルエステルなどのノニオン系の含フッ素界面活性物質を挙げができる。これらの中でも、本発明では、バーフルオロアルキルスルホン酸ナトリウムまたはカリウムが好ましい。

【0037】含フッ素界面活性物質が固体の場合には、

固体状態でフッ素樹脂微粒子の水性懸濁液及び／またはイオン交換性ポリマーの溶液に溶解させるのではなく、予め含フッ素界面活性物質の溶液を調製しておき、この溶液をフッ素樹脂微粒子の水性懸濁液及び／またはイオン交換性ポリマーの溶液に溶解させることが均一分散性の観点から好ましい。溶媒としては、水とアルコールなどの水混和性で易揮発性の有機溶媒とを併用した混合溶媒であることが望ましい。溶媒のアルコールとしては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、イソブロピルアルコール、ジエチレングリコールモノブチルエーテルなどを挙げができる。溶液中の含フッ素界面活性物質の濃度は、特に限定されないが、通常1～80重量%、好ましくは3～50重量%、より好ましくは5～30重量%である。

#### 【0038】4. フッ素樹脂の架橋剤

イオン交換膜の温潤下で機械的強度の向上や、温潤下での高温／低温の繰り返し環境サイクル負荷後の性能低下をさらに小さくするために、膜中のフッ素樹脂を架橋することができる。フッ素樹脂を架橋するためには、水性分散液に架橋性の物質（架橋剤）を含有させておき、該水性分散液から形成した膜状物に電離性放射線を照射したり、あるいは膜状物を加熱して架橋させればよい。架橋剤は、予めフッ素樹脂微粒子の水性懸濁液に添加してもよいし、あるいはフッ素樹脂微粒子、イオン交換性ポリマー、及び含フッ素界面活性物質を含有する水性分散液に添加してもよい。

【0039】架橋剤は、使用するフッ素樹脂の種類によって、それに適したものを選択使用することが望ましい。例えば、フッ素樹脂がETFEのようにエチレン単位を共重合成分として含有する場合には、架橋剤として、例えば、ジビニルベンゼン、ジイソプロペニルベンゼン、トリメチロールプロパントリアクリレートなどの多官能性のラジカル重合性モノマーが好ましい。フッ素樹脂が、テトラフルオロエチレン-ヘキサンフルオロブロピレン-フッ化ビニルデン共重合体などのフッ化ビニリデンを共重合単位として含有する場合には、 $\alpha$ 、 $\omega$ -ジアミノ（パーカルオロ）アルカン、フェニレンジアミン等のポリアミン；2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロブロパン、ビス(2-ヒドロキシフェニル)メタンなどのポリオール；などが好ましい。

【0040】架橋剤として、例えば、スルホン酸基、カルボキシル基、りん酸基などのイオン伝導性の官能基を含有する物質を用いれば、イオン交換膜のイオン伝導度を向上させることができ。イオン伝導性の官能基を含有する架橋剤としては、例えば、ジビニルベンゼン、ジイソプロペニルベンゼン、フェニレンジアミン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロブロパン等のベンゼン環をクロロスルホン酸や硫酸などによってスルホン化した化合物が挙げられる。予めイ

オン伝導性の官能基を導入した架橋剤を用いる代わりに、前記の如きベンゼン環を含有する架橋剤を用いて、膜状物を形成した後、あるいは膜状物を架橋した後、後処理工程でスルホン化するなどして、イオン伝導性の官能基を導入してもよい。

【0041】架橋剤の使用割合は、特に限定されないが、フッ素樹脂微粒子100重量部に対して、通常0.1~30重量部、好ましくは0.5~20重量部、より好ましくは1~15重量部である。架橋剤の使用割合がこの範囲内にあるときに、機械的強度や耐久性が十分に改善されやすい。

#### 【0042】5. イオン交換膜の製造方法

本発明では、少なくともフッ素樹脂微粒子、イオン交換性ポリマー、及び含フッ素界面活性物質を含有する水性分散液を支持体上に塗布または流延し、乾燥して、膜状物を形成し、次いで、該膜状物を該フッ素樹脂の融点以上の温度で加熱処理することにより、イオン交換膜を製造する。支持体としては、特に限定されないが、SUS板などの金属板；耐熱性樹脂のシートやフィルム；など、通常、フッ素樹脂の融点以上での加熱処理に耐える材質のものを使用する。

【0043】フッ素樹脂微粒子(A)とイオン交換性ポリマー(B)の混合比率(A:B)は、固体分基準の重量比で、通常1:99~80:20、好ましくは3:97~50:50、より好ましくは5:95~30:70である。フッ素樹脂微粒子の混合比率が少なすぎると、イオン交換膜の機械的強度が低下し、また、温潤下での高温/低温の繰り返し環境サイクル負荷後の性能低下が大きくなる。フッ素樹脂微粒子の混合比率が多すぎると、イオン伝導度が低下する。

【0044】フッ素樹脂微粒子とイオン交換性ポリマーの混合比率は、フッ素樹脂やイオン交換性ポリマーの種類、所望のイオン交換容量などに応じて、上記範囲内で適宜設定することが望ましい。成形後のイオン交換膜中のイオン交換基の濃度は、イオン交換容量で0.1~2 meq/gの範囲になることが好ましい。

【0045】含フッ素界面活性物質の混合比率は、水性分散液の全量基準で、通常0.01~15重量%、好ましくは0.05~10重量%程度である。含フッ素界面活性物質の混合比率が少なすぎると、フッ素樹脂微粒子とイオン交換性ポリマーの凝集を防ぐことが困難になり、多すぎると、機械的強度が低下したり、環境サイクル負荷後の特性低下が大きくなったりする。

【0046】少なくともフッ素樹脂微粒子、イオン交換性ポリマー、及び含フッ素界面活性剤を含有し、所望により、フッ素樹脂の架橋剤などをさらに含有する水性分散液を用いて膜状物を形成する方法としては、水性分散液を支持体上に塗布するか、あるいは流延する方法が好ましい。水性分散液を塗布または流延するには、例えば、支持体上に水性分散液を滴下させて流延する方法、

刷毛で塗布する方法、スプレーコートする方法、スピニコートする方法などが挙げられる。塗布法や流延法を採用することにより、大面積のイオン交換膜を容易に量産することが可能である。支持体の形状や塗布法または流延法を工夫することにより、フィルム状の他に、各種形状のイオン交換膜とすることもできる。

【0047】水性分散液を支持体上に塗布または流延した後、乾燥して、フッ素樹脂微粒子とイオン交換性ポリマーを含む混合物からなる膜状物(乾燥皮膜)を形成する。水性分散液を使用することにより、フッ素樹脂微粒子とイオン交換性ポリマーを均一に混合することができ、均質な膜状物を得ることができる。乾燥して得た膜状物は、用いたフッ素樹脂の融点以上の温度で加熱処理する。加熱処理により、通常、フッ素樹脂微粒子が焼結され、フッ素樹脂微粒子とイオン交換性ポリマーが一体化して、機械的強度、耐熱性、耐薬品性、耐酸化性、温潤後の機械的強度と耐久性などに優れたイオン交換膜を形成することができる。本発明のイオン交換膜は、加熱処理後、急冷して、支持体から剥離する。

【0048】水性分散液がフッ素樹脂の架橋剤を含有する場合は、架橋剤を活性化させて、フッ素樹脂を架橋させる。該架橋剤が熱により効果を発揮するものである場合には、前述の加熱処理時に架橋反応が起こる。架橋反応のために、必要があれば、有機過酸化物や有機アゾ化合物などのラジカル開始剤を含有させておくこともできる。該架橋剤が活性光線の照射により効果を発揮するものである場合には、加熱処理の前後に、電子線や紫外線などの活性光線を照射して架橋反応を起こさせる。

【0049】本発明のイオン交換膜中には、イオン交換性ポリマーが均一に分散しているため、場所によるイオン交換性能のバラツキがなく、厚み方向のバラツキもない。本発明のイオン交換膜の膜厚は、特に限定されず、使用目的に応じて適宜選択することができるが、通常5~100μm、好ましくは8~50μm、より好ましくは10~30μmであり、多くの場合、20μm程度の薄膜で良好な結果を得ることができる。

【0050】本発明のイオン交換膜は、例えば、リチウムイオン電池の隔膜や燃料電池の電解質隔膜などとして用いる場合は、乾燥状態における引張破断強度が15MPa以上、温潤状態における引張破断強度が10MPa以上、水中での体積抵抗率が15Ω·cm以下(すなわち、イオン伝導度が0.07S/cm以上)であることが望ましい。特に、本発明のイオン交換膜は、乾燥状態及び温潤状態とともに、引張破断強度が15MPa以上、好ましくは20MPa以上で、かつ、水中における体積抵抗率が13Ω·cm以下であることが望ましい。本発明のイオン交換膜は、相対湿度95%下で、-40℃から+85℃の繰り返し環境サイクル負荷後にも、前記と同等の物性を保持していることが望ましい。さらに、本発明のイオン交換膜は、環境サイクル負荷後に、寸法収

縮率が好ましくは5%以下、より好ましくは3%以下であることが望ましい。

【0051】本発明のイオン交換膜は、スルホン酸基などの陽イオン交換基を有するものである場合、変性反応により、陰イオン交換基に変換させることもできる。スルホン酸基をカルボン酸基に変換してもよい。また、アンモニアやアミンによりイオン交換膜の表面修飾を行うことができる。イオン交換膜の表面をスルホンアミド化してもよい。これらの改質は、この技術分野の常法に従って実施することができる。さらに、製膜工程で、補強材と一体化させて複合膜とすることも可能である。

【0052】6. イオン交換膜・電極接合体  
本発明のイオン交換膜を製造する際、水性分散液を塗布または流延する支持体の代わりに、リチウムイオン電池や燃料電池などの電極に用いるのに必要な導電性を有する電極材料を用いると、イオン交換膜（電解質膜）と電極が一体化したイオン交換膜・電極接合体を製造することができる。この方法によれば、イオン交換膜を電極の表面にホットプレス等により接着させる必要がないため、イオン交換膜及び電極の劣化や損傷を防ぐことができる。

【0053】この方法により得られるイオン交換膜・電極接合体は、電極とイオン交換膜との密着性に優れ、長期間にわたって信頼性に優れるものである。電極材料としては、リチウムイオン電池や燃料電池などの電極に用いるのに必要な導電性を有しており、耐酸化性、耐酸性、耐アルカリ性などに優れるカーボンクロス、カーボンペーパー、チタン、ステンレス等が適している。

【0054】

【実施例】以下、本発明について、実施例及び比較例を挙げて具体的に説明する。なお、物性等の測定法は、以下のとおりである。

（1）膜厚

ダイアルゲージを用いて測定した。

（2）引張破断強度

イオン交換膜から幅5mmの短冊を切り出して試料とし、この試料をインストロン引張試験機を用いて、引張速度10mm/分で破断するまで引っ張って、引張破断強度を測定した。乾燥状態の試料と、試料を水に24時間浸漬後の湿潤状態での試料を用いて、引張破断強度を測定した。

【0055】（3）イオン伝導度（水中での体積抵抗率）

試料膜を直径1.5cmの円形に切り抜き、蒸留水中で2cmの白金板電極で挟み、交流10KHzで1Vの電圧を印加して、体積抵抗率を測定した。

（4）環境サイクル負荷条件

試料に以下のサイクル（1サイクル=①～④）を50サイクル負荷した。負荷中、フィルムの両端は固定しなかった。

①-40°C→+85°C、95%RH、0.5hr

②保持：+85°C、95%RH、1hr

③降温：+85°C→-40°C、95%RH、0.5hr

④保持：-40°C、1hr

（5）収縮率

環境サイクル負荷前後の試料の長さの変化から、寸法収縮率を算出した。

【0056】【実施例1】ポリテトラフルオロエチレン（PTFE；球状、平均粒径=約0.3μm）を約20重量%の割合で含有する水性懸濁液20mlにパーフルオロドデシルスルホン酸ナトリウム10%を含有するイソプロピルアルコール／水（9/1）混合溶液1mlを混合溶解し、次いで、パーフルオロカーボンスルホン酸ポリマー（デュポン社製ナフィオン117（登録商標））を20重量%の割合で含有するイソプロピルアルコール／水（9/1）混合溶液80mlを加えて、室温で2時間混合攪拌した。得られた水性分散液をSUS316板上に滴下し、100μmの厚さに流延した後、60°Cで30分間乾燥して皮膜を形成した。この滴下、流延、乾燥操作を3回繰り返した後、乾燥皮膜を370°Cで5分間加熱した。この後、直ちに、乾燥皮膜が形成されたSUS316板を温度-50°Cのエタノール中に浸漬し、そして、SUS316板から皮膜を剥離して、陽イオン交換膜を得た。

【0057】この陽イオン交換膜の膜厚をダイアルゲージで測定したところ、21μmであった。このイオン交換膜の引張破断強度は、乾燥状態で25MPa、水に24時間浸漬後の湿潤状態では21MPaであった。このイオン交換膜を直径2cmの円形に切り抜き、蒸留水中で白金板電極で挟み、交流10KHzで1Vの電圧を印加して抵抗値を測定したところ、体積抵抗率は11Ω·cmであった。このイオン交換膜を、所定の条件の環境サイクルを50サイクル負荷した後、引張破断強度は、乾燥状態では23MPa、水に24時間浸漬後の湿潤状態では20MPa、体積抵抗率は12Ω·cmであった。また、環境サイクル負荷前からの寸法収縮率は2%であった。

【0058】【実施例2】テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA；球状、平均粒径=約30μm）を約20重量%の割合で含有する水性懸濁液20mlにパーフルオロドデシルスルホン酸ナトリウム10%を含有するイソプロピルアルコール／水（9/1）混合溶液1mlを混合溶解し、次いで、パーフルオロカーボンスルホン酸ポリマー（デュポン社製ナフィオン117（登録商標））を20重量%の割合で含有するイソプロピルアルコール／水（9/1）混合溶液80mlを加えて、室温で2時間混合攪拌した。

【0059】得られた水性分散液をSUS316板上に滴下し、100μmの厚さに流延した後、60°Cで30

分間乾燥して皮膜を形成した。この滴下、流延、乾燥操作を3回繰り返した後、乾燥皮膜を350°Cで5分間加熱した。この後、直ちに、乾燥皮膜が形成されたSUS316板を温度-50°Cのエタノールに浸漬し、そして、SUS316板から皮膜を剥離して、陽イオン交換膜を得た。得られた陽イオン交換膜について、実施例1と同様に特性を評価した。結果を表1に示す。

【0060】[実施例3] テトラフルオロエチレン-バーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA; 非対称形状、平均粒径=約6μm)を約20重量%の割合で含有する水性懸濁液20m1にパーフルオロドデシルスルホン酸ナトリウム10%を含有するイソプロピルアルコール/水(9/1)混合溶液1m1を混合溶解し、次いで、パーフルオロカーボンスルホン酸ポリマー〔デュポン社製ナフィオン117(登録商標)〕を20重量%の割合で含有するイソプロピルアルコール/水(9/1)混合溶液80m1を加えて、室温で2時間混合攪拌した。

【0061】得られた水性分散液をSUS316板上に滴下し、100μmの厚さに流延した後、60°Cで30分間乾燥して皮膜を形成した。この滴下、流延、乾燥操作を3回繰り返した後、乾燥皮膜を350°Cで5分間加熱した。この後、直ちに、乾燥皮膜が形成されたSUS316板を温度-50°Cのエタノールに浸漬し、そして、SUS316板から皮膜を剥離して、陽イオン交換膜を得た。得られた陽イオン交換膜について、実施例1と同様に特性を評価した。結果を表1に示す。

【0062】[実施例4] エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE; 非対称形状、平均粒径=約12μm)を約20重量%の割合で含有する水性懸濁液20m1にパーフルオロドデシルスルホン酸ナトリウム10%を含有するイソプロピルアルコール/水(9/1)混合溶液1m1を混合溶解し、次いで、パーフルオロカーボンスルホン酸ポリマー〔デュポン社製ナフィオン117(登録商標)〕を20重量%の割合で含有するイソプロピルアルコール/水(9/1)混合溶液80m1を加えて、室温で2時間混合攪拌した。

【0063】得られた水性分散液をSUS316板上に滴下し、100μmの厚さに流延した後、60°Cで30分間乾燥して皮膜を形成した。この滴下、流延、乾燥操作を3回繰り返した後、乾燥皮膜を300°Cで5分間加熱した。この後、直ちに、乾燥皮膜が形成されたSUS316板を温度-50°Cのエタノールに浸漬し、そして、SUS316板から皮膜を剥離して、陽イオン交換膜を得た。得られた陽イオン交換膜について、実施例1と同様に特性を評価した。結果を表1に示す。

熱した。この後、直ちに、乾燥皮膜が形成されたSUS316板を温度-50°Cのエタノールに浸漬し、そして、SUS316板から皮膜を剥離して、陽イオン交換膜を得た。得られた陽イオン交換膜について、実施例1と同様に特性を評価した。結果を表1に示す。

【0064】[実施例5] エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE; 非対称形状、平均粒径=約20μm)を約18重量%、ジビニルベンゼン(DVB)を2重量%の割合で含有する水性懸濁液20m1にパーフルオロドデシルスルホン酸ナトリウム10%を含有するイソプロピルアルコール/水(9/1)混合溶液1m1を混合溶解し、次いで、パーフルオロカーボンスルホン酸ポリマー〔デュポン社製ナフィオン117(登録商標)〕を20重量%の割合で含有するイソプロピルアルコール/水(9/1)混合溶液80m1を加えて、室温で2時間混合攪拌した。

【0065】得られた水性分散液をSUS316板上に滴下し、100μmの厚さに流延した後、60°Cで30分間乾燥して皮膜を形成した。この滴下、流延、乾燥操作を3回繰り返した後、乾燥皮膜を300°Cで5分間加熱した。この後、100KGyのCo60電子線を照射した。次いで、SUS316板から皮膜を剥離して、陽イオン交換膜を得た。得られた陽イオン交換膜について、実施例1と同様に特性を評価した。結果を表1に示す。

【0066】[比較例1] パーフルオロカーボンスルホン酸ポリマー膜(デュポン社製ナフィオン112、膜厚=51μm)について、実施例1と同様の測定を実施した。結果を表1に示す。

【0067】[比較例2] パーフルオロカーボンスルホン酸ポリマー(デュポン社製ナフィオン117)を50重量%の割合で含有するアルコール/水混合溶液に、延伸PTFE多孔質膜(気孔率=89%、膜厚=20μm)を浸漬した後、引き上げて、該多孔質膜が収縮しないよう固定しながら乾燥した。この操作を10回繰り返して、延伸PTFE多孔質膜の多孔質空隙内にパーフルオロカーボンスルホン酸ポリマーを充填した。このようにして得られた陽イオン交換膜を用いて、実施例1と同様の測定を実施した。結果を表1に示す。

【0068】

【表1】

表 1

|  | 実施例                       |                           |                            |                            |                            |               | 比較例            |               |
|--|---------------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------|----------------|---------------|
|  | 1                         | 2                         | 3                          | 4                          | 5                          | 1             | 2              |               |
| (A) フッ素樹脂粒子<br>平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )                      | PTFE<br>0.3               | PFA<br>30                 | PFA<br>6                   | ETFE<br>12                 | ETFE<br>20                 | —             | —              | —             |
| 平行形<br>イオン交換膜<br>(B) 合成樹脂の質<br>(C) ポリマーボリ活性物質<br>(D) フッ素樹脂 | 球形<br>Nafion<br>PFDS<br>— | 球形<br>Nafion<br>PFDS<br>— | 非対称<br>Nafion<br>PFDS<br>— | 非対称<br>Nafion<br>PFDS<br>— | 非対称<br>Nafion<br>PFDS<br>— | —             | —              | —             |
| イオン交換膜<br>膜厚 ( $\mu\text{m}$ )                             | 21                        | 20                        | 19                         | 19                         | 20                         | 51            | 51             | 49            |
| イオン交換膜の物性<br>引張強度 (M Pa)                                   | 25                        | 29                        | 35                         | 38                         | 43                         | 21            | 24             | 24            |
| 乾燥燃焼<br>湿潤抵抗率<br>体積抵抗率<br>( $\Omega \cdot \text{cm}$ )     | 21<br>11                  | 22<br>11                  | 26<br>10                   | 31<br>11                   | 33<br>11                   | 6<br>11       | 17<br>11       | 17<br>12      |
| 環境サイン<br>引張強度 (M Pa)                                       | 23                        | 27                        | 32                         | 36                         | 41                         | 16            | 20             | 20            |
| 乾燥燃焼<br>湿潤抵抗率<br>体積抵抗率<br>( $\Omega \cdot \text{cm}$ )     | 20<br>12<br>2             | 22<br>11<br>2             | 25<br>11<br>2              | 29<br>11<br>2              | 31<br>11<br>1              | 4<br>13<br>12 | 14<br>13<br>12 | 14<br>13<br>9 |

## 【0069】(脚注)

- (1) PTFE: ポリテトラフルオロエチレン
- (2) PFA: テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体
- (3) ETFE: エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体
- (4) Nafion: デュポン社製Nafion 117  
(パーフルオロカーボンスルホン酸ポリマー)
- (5) PFDS: パーフルオロドデシルスルホン酸ナトリウム
- (6) DVB: ジビニルベンゼン
- (7) 単独膜: デュポン社製Nafion 112 (パーフルオロカーボンスルホン酸ポリマー) 膜
- (8) 複合膜: 延伸PTFE多孔質膜 (気孔率=8.9%、膜厚=20  $\mu\text{m}$ ) の多孔質空隙内にデュポン社製Nafion 117 (パーフルオロカーボンスルホン酸ポリマー)

—) を充填した陽イオン交換膜

【0070】[比較例3] ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)を約60重量%の割合で含有する水性懸濁液(ダイキン工業社製D1-F)10m<sup>3</sup>にパーフルオロカーボンスルホン酸ポリマー(デュポン社製ナフィオン117(登録商標))を約50重量%の割合で含有するアルコール/水混合溶液80m<sup>3</sup>を加えて、混合したところ、PTFE粒子が凝集し、沈殿した。沈殿を攪拌してSUS316板上に滴下し、1000 rpmで5分間回転させてスピンドルコートした。この後、60°Cで15分間乾燥して皮膜を形成し、さらに、乾燥皮膜を370°Cで5分間加熱焼結したが、PTFE粒子が凝集した部分と、これ以外の部分が完全に分離して、均一な薄膜が得られなかった。

【0071】

【発明の効果】本発明によれば、薄膜成形が可能で、機

械的強度に優れ、リチウムイオン電池の隔膜や燃料電池の高分子電解質膜として必要なイオン伝導度を有し、温潤後の機械的強度と耐久性に優れ、イオン交換基の場所によるバラツキが小さく、大面積の量産にも適したイオン交換膜、並びにその製造方法が提供される。また、本発明によれば、上記の優れた性能を有するイオン交換膜と電極とが一体化したイオン交換膜・電極接合体とその製造方法が提供される。

【0072】本発明のイオン交換膜は、薄膜でも温潤下

での機械的強度に優れているため、フッ素樹脂とパーカーフロロカーボン系陽イオン交換性ポリマーとの均質な混合物からなる薄膜状の陽イオン交換膜として特に好適である。本発明のイオン交換膜は、電気分解、電気透析、拡散透析、圧透析、ドナン透析、逆浸透、浸透気化などの隔膜；リチウムイオン電池や燃料電池などの隔膜や高分子固体電解質膜；などの広範な用途に使用することができる。

#### フロントページの続き

| (51) Int. Cl. 7 | 識別記号  | F I    | マーク (参考) |
|-----------------|-------|--------|----------|
| H 01 B          | 13/00 | H 01 B | Z        |
| H 01 M          | 4/86  | H 01 M | B        |
|                 | 8/02  | 8/02   | P        |
|                 | 8/10  | 8/10   |          |
| // H 01 M       | 10/40 | H 01 M | B        |
| C 08 L          | 27:12 |        |          |